

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-027237

(43)Date of publication of application : 30.01.1996

(51)Int.Cl.

C08F297/08

(21)Application number : 06-162405

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 14.07.1994

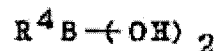
(72)Inventor : SUGANO TOSHIHIKO
TAYANO TAKAO

(54) PRODUCTION OF PROPYLENE BLOCK COPOLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject copolymer excellent in impact resistance without causing problems such as occurrence and aggregation of fine particles and adhesion to a reactor by polymerizing propylene with a specific comonomer using a specific catalyst and again carrying out polymerization in the presence of the resultant polymer and the catalyst.

CONSTITUTION: Propylene is polymerized with ethylene or a 4-20C α -olefin as comonomers so that a molar ratio of propylene to the comonomers becomes (0/100) to (80/20) in the presence of a catalyst composed of (A) a transition metal compound of the groups IVB to VIB having π -conjugated 5-membered ring ligand and (B) a catalyst consisting of a compound as a reactional product of a compound of the formula $R^4B-(OH)_2$ (R⁴ is a 1-10C hydrocarbon residue) with an organoaluminum compound, alumoxane, a Lewis acid and an ionic compound, and polymerization is again carried out in the presence of the resultant polymer (PA) and the catalyst and a propylene copolymer (PB) having ≤ 10 wt.% of comonomer content is produced and a block copolymer whose weight ratio of PA to PB is (5/95) to (70/30) is formed to provide the objective copolymer.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-27237

(43) 公開日 平成8年(1996)1月30日

(51) Int. Cl.⁶
C 0 8 F 297/08識別記号
MRH

P I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願平6-162405	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成6年(1994)7月14日	(72) 発明者	菅 野 利 彦 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内
		(72) 発明者	田谷野 孝 夫 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内
		(74) 代理人	弁理士 佐藤 一雄 (外2名)

(54) 【発明の名称】 プロピレンブロック共重合体の製造法

(57) 【要約】

【目的】 耐衝撃性の高いプロピレンブロック共重合体を微粒子の発生、反応器への付着等を伴わずに製造する。

【構成】 下記AおよびBからなる触媒の作用下、特定重合工程(1)及び(2)を実施して、5/95～70/30〔工程(1)/工程(2)〕のプロピレンブロック共重合体を得る。

A：特定遷移金属化合物。

B：アルモキサン、アルキルボロン酸と有機A1との反応物、ルイス酸、又はイオン性化合物。

工程(1)：プロピレンと特定コモノマーとを0/100～80/20で共重合させる工程。

工程(2)：特定コモノマー10wt%以下のプロピレン重合体を生成させる工程。

(2)

特開平8-27237

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記の成分(A)および(B)からなる触媒の存在下に、下記の重合工程(1)を実施し、次いで、上記触媒ならびに重合工程(1)による重合体の存在下に、下記の重合工程(2)を実施して、重合工程(1)で生成する重合体と重合工程(2)で生成する重合体との重合比が5/95~70/30であるブロック共重合体を製造することを特徴とする、プロピレンブロック共重合体の製造法。

成分(A)

π 共役五員環配位子を有するIVB~VIB族遷移金属化合物。

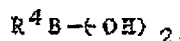
成分(B)

下記の成分(i)~(iv)の化合物群から選ばれた少なくとも一種の化合物。

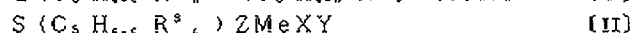
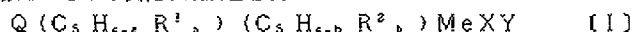
成分(i) アルモキサン。

成分(ii)

【化1】



【ここで、 R^4 は、炭素数1~10の炭化水素残基を表す



【ここで、Qは二つの共役五員環配位子を架橋する結合性基を、Sは共役五員環配位子とZ基を架橋する結合性基を、Meは周期律表IVB~VIB族遷移金属を、XおよびYは、それぞれ独立して、水素、ハロゲン基、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のアルコキシ基、アルキルアミド基、炭素数1~20のリン含有炭化水素基または炭素数1~20のケイ素含有炭化水素基を、Zは酸素、イオウ、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数1~20のチオアルコキシ基、炭素数1~40のケイ素含有炭化水素基、炭素数1~40の窒素含有炭化水素基または炭素数1~40のリン含有炭化水素基を示す。 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立して、炭素数1~20の炭化水素基、ハロゲン基、アルコキシ基、ケイ素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基またはホウ素含有炭化水素基を示す。また、隣接する2個の R^1 または2個の R^2 または2個の R^3 がそれぞれ結合して環を形成していてもよい。a、bおよびcは $0 \leq a \leq 4$ 、 $0 \leq b \leq 4$ 、 $0 \leq c \leq 4$ を満足する整数である。】

【請求項3】一般式【I】または【II】の遷移金属化合物が、それを用いて請求項1の重合工程(1)および重合工程(2)の両工程を実施したときに、プロピレンブロック共重合体のキシレン不溶部(23℃)の[η]が0.85以上のアイソタクチックポリプロピレンを与える化合物である。請求項2に記載のプロピレンブロック共重合体の製造法。

【請求項4】成分(A)および(B)からなる触媒が、

2

*わす)の化合物と有機アルミニウム化合物との反応生成物。

成分(iii) ルイス酸。

成分(iv) イオン性化合物。

重合工程(1)

プロピレンと、エチレンおよび炭素数4~20の α -オレフィンからなる群から選ばれた少なくとも一種のコモノマーとを、プロピレンと該コモノマーとの重合比(モル比)が0/100~80/20の割合となるように重合させる工程。

重合工程(2)

プロピレンの結晶性単重合体、またはプロピレンと、エチレンおよび炭素数4~20の α -オレフィンからなる群から選ばれた少なくとも一種のコモノマーとの、該コモノマー含量が10重量%以下(重合工程(2)による重合体基準)であるプロピレン共重合体、を重合させる工程。

【請求項2】成分(A)が、下記一般式【I】または【II】で表わされる遷移金属化合物である、請求項1に

記載のプロピレンブロック共重合体の製造法。

該成分(A)および(B)を微粒子状組体(成分(C))に担持させたものである、請求項1~3のいずれか一項に記載のプロピレンブロック共重合体の製造法。

【請求項5】重合工程(1)および(2)を、実質的に気相下で行なう。請求項1~4のいずれか一項に記載のプロピレンブロック共重合体の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】【発明の背景】

【産業上の利用分野】本発明は、プロピレンブロック共重合体の製造法に関する。詳しくは、本発明は、得られる共重合体の粒子性状並びに力学特性の改善されたプロピレンブロック共重合体の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】結晶性ポリプロピレンは、剛性および耐熱性に優れた特性を有する反面、耐衝撃強度、特に低温における耐衝撃強度、が弱という問題があった。

【0003】この点を改良する方法として、プロピレンとエチレンまたはその他のオレフィンとを段階的に重合させてブロック共重合体を生成させる方法、すなわちケミカルブレンドによる方法、はすでに公知である(特公昭43-11230号、特公昭44-16668号、特公昭44-20621号、特公昭49-24593号、特公昭49-30264号、特開昭48-25781号、特開昭50-115296号、特開昭53-35789号、特開昭54-110072号公報など)。しかしながら、耐衝撃性成分となるゴム状重合体を製造すべ

(3)

特開平8-27237

3

くプロピレンとエチレンを二段もしくは多段で重合させた場合は、耐衝撃性が改良される半面、生成物は共重合部分を含むため、低結晶性の重合体が大量に副生するという問題が生じる。

【0004】一般的に、このようなブロック共重合体の衝撃強度を向上させるためにゴム状重合体の生成割合を増加させることが行なわれているが、それにもなって副生成物の増加や重合体粒子の間の付着、装置内壁への付着などが生じて、ポリマー製造装置の安定な長期連続運転が困難となることが多い。

【0005】一方、従来の立体規則性ポリプロピレンのブロック共重合体を製造するには、一般にTiCl₄、固体成分、あるいはマグネシウム、チタンおよびハロゲンを必須として含有する固体成分が用いられるが、これらの触媒により得られるプロピレン/エチレン共重合体は、通常、共重合の均一性が低く、共重合性比(r_1, r_2)が1.5以上の値を示すのが普通である。そのため、この触媒によって引き続いて行なわれる後段でゴム状共重合体の生成割合を増加させても、衝撃強度の改良が不十分な場合がある。その改良のために、台目的な触媒を選んで共重合の均一性がすぐれたゴム状重合体を別途製造してこれをブレンドする提案がなされている(特開昭51-136735号、同58-222132号、同61-12742号、同63-150343号各公報)。

【0006】しかし、このような均一性が良好なゴム状重合体をブレンドする方法は、そのようなゴム状共重合体が高価である上にそれをブレンドする操作が必要であるという問題点を抱えている。

【0007】また、従来の多段重合は正常は二段重合であるところ、ゴム状重合体の製造を前段、後段のいずれで実施してもよいとされているようであるが、各提案の実施例をみるとゴム状重合体の製造は後段で実施されている。ゴム状重合体の製造が後段で行なわれていることは、まことにもったないことである。何故ならば、チタン含有固体触媒成分を使用する重合、所謂テグラー重合、では、ゴム状重合体の製造を前段で実施すると、ゴム状重合体が触媒の均一分散を防げたり、ゴム状重合体の最終ブロック共重合体中に均一に分散しなかったりして、所期の耐衝撃性重合体を事実上製造できないからである。

【0008】最近、低温衝撃強度を改良する目的で、メタロセン系触媒を用いて、前段を液状プロピレン中で結晶性ポリプロピレンを製造し、後段でプロピレンとエチレンあるいは炭素数4~20の α -オレフィンと共重合させる提案がなされている(EP-433989号、EP-433990号各明細書)、特開平4-114050号公報)。しかし、これらの提案では、低温衝撃性は改良されるものの、微粒子ポリマーが発生する他、後段の重合体を増やすと粒子の凝集や反応器壁への付着が発

4

生するため安定した共重合体を製造することは難しいようである。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような従来技術の問題点、すなわち均一性の良好なゴム状共重合体をブレンドすることなく、また、微粒子の発生や粒子の凝集、反応器壁への付着をひきおこさずに、耐衝撃性の改良されたプロピレンブロック共重合体を製造することを目的とするものである。

10 【0010】

【課題を解決するための手段】

【発明の概要】

<要旨>本発明は、ポリプロピレンの高剛性をあまり低下させることなく、十分な耐衝撃性を有するプロピレンブロック共重合体を二段重合法によって製造すべく、特定の触媒の使用ならびにゴム状重合体成分の製造を前段工程で実施すること、を主要な特徴とするものである。

【0011】従って、本発明によるプロピレンブロック共重合体の製造法は、下記の成分(A)および(B)からなる触媒の存在下に、下記の重合工程(1)を実施し、次いで、上記触媒ならびに重合工程(1)による重合体の存在下に、下記の重合工程(2)を実施して、重合工程(1)で生成する重合体と重合工程(2)で生成する重合体との重量比が5/95~70/30であるブロック共重合体を製造すること、を特徴とするものである。

成分(A)

π 共役五員環配位子を有するIVB~VIB族遷移金属化合物。

30 成分(B)

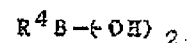
下記の成分(i)~(iv)の化合物群から選ばれた少なくとも一種の化合物。

成分(i) アルモキサン。

成分(ii)

【0012】

【化2】



【ここで、 R^4 は、炭素数1~10の炭化水素残基を表わす】の化合物と有機アルミニウム化合物との反応生成物。

成分(iii) ルイス酸。

成分(iv) イオン性化合物。

【0013】重合工程(1)

プロピレンと、エチレンおよび炭素数4~20の α -オレフィンからなる群から選ばれた少なくとも一種のコモノマーとを、プロピレンと該コモノマーとの重合比(モル比)が0/100~80/20の割合となるように重合させる工程。

50 【0014】重合工程(2)

(5)

特開平8-27237

7

基（架橋基QあるいはS以外の置換基のない）である。この共役五員環基が $a \neq 0$ （あるいは $b \neq 0$ 、 $c \neq 0$ ）であって置換基を有するものである場合、 R^1 （あるいは R^2 、 R^3 ）の一つの具体例は、炭化水素基（ $C_1 \sim C_{10}$ 、好ましくは $C_1 \sim C_{12}$ ）であるが、この炭化水素基は一価の基としてシクロペンタジエニル基と結合していても、またこれが複数個存在するときにその2個がそれぞれ ω -端で相互に結合してシクロペンタジエニル基の一部と共に環を形成していてもよい。後者の代表例は、 R^1 （あるいは R^2 、 R^3 ）が当該シクロペンタジエニル基の二重結合を共有して縮合六員環を形成しているもの、すなわちこの共役五員環基がインデニル基またはフルオレニル基であるものである。すなわち、この共役五員環基の代表例は、置換または非置換の、シクロペンタジエニル基、インデニル基およびフルオレニル基である。

【0023】 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ、上記の $C_1 \sim C_{10}$ 、好ましくは $C_1 \sim C_{12}$ の炭化水素基の外に、ハロゲン基（たとえば、フッ素、塩素、臭素）、アルコキシ基（たとえば、 $C_1 \sim C_{12}$ のもの）、ケイ素含有炭化水素基（たとえば、ケイ素原子を-S（ R ）（ R' ）（ R'' ）の形で含む炭素数1～24程度の基）、リン含有炭化水素基（たとえば、リン原子を-P（ R ）（ R' ）の形で含む炭素数1～18程度の基）、窒素含有炭化水素基（たとえば、窒素原子を-N（ R ）（ R' ）の形で含む炭素数1～18程度の基）あるいはホウ素含有炭化水素基（たとえば、ホウ素原子を-B（ R ）（ R' ）の形で含む炭素数1～18程度の基）である。 a （あるいは b 、 c ）が2以上であって R^1 （あるいは R^2 、 R^3 ）が複数個存在するときは、それらは同一でも異なってもよい。

【0024】 a 、 b および c は、 $0 \leq a \leq 4$ 、 $0 \leq b \leq 4$ 、 $0 \leq c \leq 4$ を満足する整数である。

【0025】Meは周期律表IVB～VIB族遷移金属、好ましくはチタン、ジルコニウムおよびハフニウムである。特にチタンおよびジルコニウムが好ましい。

【0026】Zは、（イ）酸素（-O-）、イオウ（-S-）、（ロ）炭素数1～20、好ましくは1～10のアルコキシ基、（ハ）炭素数1～20、好ましくは1～12のチオアルコキシ基、（ニ）炭素数1～40、好ましくは1～18のケイ素含有炭化水素基、（ホ）炭素数1～40、好ましくは1～18の窒素含有炭化水素基、（ヘ）炭素数1～40、好ましくは1～18のリン含有炭化水素基であり、Z基の一部が結合性基であるS基と結合しているものである。

【0027】XおよびYは、各々水素、ハロゲン基、炭素数1～20、好ましくは1～10の炭化水素基、炭素数1～20、好ましくは1～10のアルコキシ基、アルキルアミド基、炭素数1～20、好ましくは1～12のリン含有炭化水素基（具体的には、たとえばジフェニル

8

ホスフィン基）、あるいは炭素数1～20、好ましくは1～12のケイ素含有炭化水素基（具体的には、たとえばトリメチルシリル基、ビス（トリメチルシリル）メチル基）である。XとYとは同一でも異なってもよい。これらのうちハロゲン基、炭化水素基およびアルキルアミド基が好ましい。

【0028】Meがジルコニウムである場合のこの遷移金属化合物の具体例は、下記の通りである。

【0029】（イ）アルキレン基で架橋した五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、例えば(1) メチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、(2) エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、(3) エチレンビス（インデニル）ジルコニウムモノハイドライドモノクロリド、(4) エチレンビス（インデニル）メチルジルコニウムモノクロリド、(5) エチレンビス（インデニル）ジルコニウムモノメトキシモノクロリド、(6) エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジエトキシド、(7) エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジメチル、(8) エチレンビス（4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、(9) エチレンビス（2-メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、(10) エチレンビス（2-エチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、(11) エチレンビス（2, 4-ジメチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、(12) エチレンビス（2-メチル-4-フェニルインデニル）ジルコニウムジクロリド、(13) エチレンビス（2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロリド、(14) エチレン（2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル）（3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、(15) エチレン（2-メチル-4-tertブチルシクロペンタジエニル）（3'-tertブチル-5'-メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、(16) エチレン（2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル）（2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、(17) イソプロピリデンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、(18) イソプロピリデン（2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル）（3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、(19) イソプロピリデン（2-メチル-4-tertブチルシクロペンタジエニル）（3'-tertブチル-5'-メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、(20) メチレン（シクロペンタジエニル）（3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、(21) メチレン（シクロペンタジエニル）（3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムクロリドヒドリド、(22) メチレン（シクロペンタジエニル）（3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、(23) メチレン（シクロペンタジエニル）（3, 4-ジメチル

(6)

特開平8-27237

9

10

シクロペンタジエニル) ジルコニウムジフェニル、(24) メチレン(シクロペンタジエニル) (トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(25) メチレン(シクロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(26) イソプロピリデン(シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(27) イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)

(2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(28) イソプロピリデン(シクロペンタジエニル) (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(29) イソプロピリデン(シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(30) イソプロピリデン(2-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(31) イソプロピリデン(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(32) イソプロピリデン(2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(33) イソプロピリデン(2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(34) エチレン(シクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(35) エチレン(シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(36) エチレン(2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(37) エチレン(2, 5-ジエチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(38) ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル) (3, 4-ジエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(39) ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル) (3, 4-ジエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(40) シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(41) シクロヘキシリデン(2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド等。

【0030】(ロ) シリレン基架橋五員環配位子を有する遷移金属化合物、例えば(1) ジメチルシリレンビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(2) ジメチルシリレンビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、(3) ジメチルシリレンビス(2-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(4) ジメチルシリレンビス(2, 4-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(5) ジメチルシリレンビス(2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、(6) ジメチルシリレン(2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) 50

(3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(7) ジメチルシリレンビス(2-メチル-4, 4-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、(8) ジメチルシリレンビス(2-メチル-4, 4-ジメチル-シラ-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、(9) ジメチルシリレンビス(2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、(10) ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(11) フェニルメチルシリレンビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(12) フェニルメチルシリレンビス(2-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(13) フェニルメチルシリレンビス(2, 4-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(14) フェニルメチルシリレンビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、(15) フェニルメチルシリレン(2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(16) フェニルメチルシリレン(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(17) フェニルメチルシリレンビス(テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(18) ジフェニルシリレンビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(19) テトラメチルジシリレンビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(20) テトラメチルジシリレンビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(21) テトラメチルジシリレン(3-メチルシクロペンタジエニル) (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(22) ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(23) ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル) (トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(24) ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(25) ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル) (3, 4-ジエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(26) ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル) (トリエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(27) ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル) (テトラエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(28) ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(29) ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(30) ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(31) ジメチルシリレン(2-

(7)

特開平8-27237

11

メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(32) ジメチルシリレン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(33) ジメチルシリレン (2-エチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(34) ジメチルシリレン (2, 5-ジエチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(35) ジエチルシリレン (2-メチルシクロペンタジエニル) (2', 7'-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(36) ジメチルシリレン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (2', 7'-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(37) ジメチルシリレン (2-エチルシクロペンタジエニル) (2', 7'-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(38) ジメチルシリレン (ジエチルシクロペンタジエニル) (2', 7'-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(39) ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(40) ジメチルシリレン (ジメチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(41) ジメチルシリレン (エチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(42) ジメチルシリレン (ジエチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロリド等。

【0031】(ハ) ゲルマニウム、アルミニウム、ホウ素、リンあるいは窒素を含む炭化水素基で架橋された五員環配位子を有する遷移金属化合物。例えば(1) ジメチルゲルマニウムビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(2) ジメチルゲルマニウム(シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(3) メチルアルミニウムビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(4) フェニルアルミニウムビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(5) フェニルホスフィノビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(6) エチルホランビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(7) フェニルアミノビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(8) フェニルアミノ(シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、等が例示される。

【0032】(ニ) 五員環配位子を1個有する遷移金属化合物。例えば(1) ペンタメチルシクロペンタジエニル-ビス(フェニル) アミドジルコニウムジクロリド、(2) インデニル-ビス(フェニル) アミドジルコニウムジクロリド、(3) ペンタメチルシクロペンタジエニル-ビス(トリメチルシリル) アミドジルコニウムジクロリド、(4) ペンタメチルシクロペンタジエニルフェノキシジルコニウムジクロリド、(5) ジメチルシリレン(テトラメチルシクロペンタジエニル) フェニルアミ

12

ドジルコニウムジクロリド、(6) ジメチルシリレン(テトラメチルシクロペンタジエニル) *tert*-ブチルアミドジルコニウムジクロリド、(7) ジメチルシリレン(インデニル) シクロヘキシルアミドジルコニウムジクロリド、(8) ジメチルシリレン(テトラヒドロインデニル) デシルアミノジルコニウムジクロリド、(9) ジメチルシリレン(テトラヒドロインデニル) ((トリメチルシリル) アミノ) ジルコニウムジクロリド、(10) ジメチルゲルマン(テトラメチルシクロペンタジエニル) (フェニル) アミノジルコニウムジクロリド、等が例示される。

【0033】(ホ) また、上記(イ)～(ニ)の化合物の塩素を臭素、ヨウ素、ヒドリド、メチル、フェニル等に置きかえたものも使用可能である。

【0034】さらに、本発明では、成分(A)として上記(イ)～(ホ)に例示したジルコニウム化合物の中心金属をジルコニウムからチタン、ハフニウム、ニオブ、モリブデンまたはタングステンに換えた化合物も用いることができる。

【0035】これらのうちで好ましいのは、ジルコニウム化合物、ハフニウム化合物およびチタニウム化合物である。さらに好ましいのは、アルキレン基あるいはシリレン基で架橋したチタン化合物、ジルコニウム化合物およびハフニウム化合物である。

【0036】本発明で成分(A)として好ましい化合物は、両工程を実施して得られるプロピレンブロック共重合体のキシレン不溶部(23℃)の[η]が0.85以上、好ましくは0.90以上、のアイソタクチックポリプロピレンを与える化合物であり、例えば各置換基が下記の通りのもの、就中式(I)の化合物、である。

【0037】Q, S : $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5))-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$, $-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-$, $-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)-$, $-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-$,

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$: $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{isopropyl}$, $-\text{t-Bu}$, $-\text{iso-Bu}$, $-\text{nBu}$, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$,

a : 0, 1, 2, 3又は4,

b : 0, 1, 2, 3又は4,

Me : Ti, Zr, Hf,

X : $-\text{H}$, Cl, $-\text{Br}$, $-\text{F}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$, $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{N}$

(8)

特開平8-27237

13

$(C_2H_5)_2, -OSO_2CF_3,$
 $Z: >N-t-Bu, >N-(C_6H_5), >N-C_6H_{11}, >N-C_6H_{13}, >N-C_{12}H_{25},$
 <成分(B)>成分(B)は、下記の成分(i)~(iv)の化合物群から選ばれた少なくとも二種の化合物である。したがって、本発明の成分(B)は、これらの各化合物群から選ばれた単一種類の化合物の他に、任意の成分群内または群間から選択された二種類以上の化合物が共存する場合を排除しない。

成分(i)

成分(i)は、アルモキサンである。アルモキサンは一種類のトリアルキルアルミニウムまたは二種類以上のトリアルキルアルミニウムと水との反応により得られる生成物である。具体的には、一種類のトリアルキルアルミニウムから得られるメチルアルモキサン、エチルアルモキサン、ブチルアルモキサン、イソブチルアルモキサン等、および二種類のトリアルキルアルミニウムと水から得られるメチルエチルアルモキサン、メチルブチルアルモキサン、メチルイソブチルアルモキサン等が例示される。

【0038】本発明では、これらのアルモキサンを複数種併用することも可能であり、またアルモキサンとトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド等の他のアルキルアルミニウムとを併用することも可能である。

【0039】また、二種類のアルモキサンあるいは一種類のアルモキサンと他の有機アルミニウム化合物とを反応させることにより、変成されたアルモキサンを用いることも可能である。

【0040】これらの中で好ましいものは、メチルアルモキサン、イソブチルアルモキサン、メチルイソブチルアルモキサンおよびこれらのアルモキサンとトリアルキルアルミニウムの混合物である。特に好ましいのは、メチルアルモキサンおよびメチルイソブチルアルモキサンである。

【0041】プロピレンの重合には、このうちでも特に ^{27}Al -NMRの測定でのケミカルシフトが160~250ppmの間に位置し、線幅が3000Hz以上の値を示す特徴を有するメチルイソブチルアルモキサンが好ましい。

【0042】これらのアルモキサンは、公知の様々な条件下に調製することができる。具体的には以下の様な方法が例示できる。

【0043】(イ) トリアルキルアルミニウムとトルエン、ベンゼン、エーテル等の適当な有機溶剤を用いて直接水と反応させる方法、(ロ) トリアルキルアルミニウムと結晶水を有する塩水和物、例えば硫酸銅、硫酸アルミニウムの水和物と反応させる方法、(ハ) トリアルキルアルミニウムとシリカゲル等に含まれた水分

14

とを反応させる方法、(ニ) トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムを混合し、トルエン、ベンゼン、エーテル等の適当な有機溶剤を用いて直接水と反応させる方法、(ホ) トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムを混合し、結晶水を有する塩水和物、例えば硫酸銅、硫酸アルミニウムの水和物と加熱反応させる方法、(ヘ) シリカゲル等に含まれた水分を、トリイソブチルアルミニウムで処理した後、トリメチルアルミニウムで追加処理する方法、(ト) メチルアルモキサンおよびイソブチルアルモキサンを公知の方法で合成し、これら二成分を所定量混合し、加熱反応させる方法。

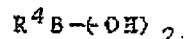
成分(ii)

成分(ii)は、下記の成分(a)と成分(b)との反応生成物である。

【0044】成分(a)は、一般式

【0045】

【化3】



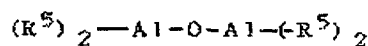
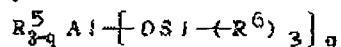
で表わされるアルキルボロン酸である(ここで、 R^4 は、炭素数1~10、好ましくは1~6、の炭化水素残基を表わす)。成分(a)の具体例としては、メチルボロン酸、エチルボロン酸、イソプロピルボロン酸、 n -プロピルボロン酸、 n -ブチルボロン酸、 iso -ブチルボロン酸、 n -ヘキシルボロン酸、シクロヘキシルボロン酸、フェニルボロン酸、3,5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸および3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸、等がある。これらのうちで好ましいものは、メチルボロン酸、エチルボロン酸、 n -ブチルボロン酸、 iso -ブチルボロン酸、3,5-ジフルオロフェニルボロン酸およびペンタフルオロフェニルボロン酸等である。さらに好ましいものは、メチルボロン酸、エチルボロン酸、ブチルボロン酸である。

【0046】上記の成分(a)と反応させて成分(ii)を生成する成分(b)は、有機アルミニウム化合物である。

【0047】そのような成分(b)の好ましい具体例としては、一般式 R^5_3AlX 、 AlX 、または

【0048】

【化4】



で表わされるものである(但し、 R^5 は炭素数1~10、好ましくは1~6、の炭化水素残基を、 X は水素またはハロゲン基を、 R^6 は水素、ハロゲンまたは炭素数

(9)

特開平8-27237

15

1~10、好ましくは1~6、の炭化水素残基を、qは $0 \leq q < 3$ を、それぞれ表わす。

【0049】成分(b)の具体的には、(イ)トリアルキルアルミニウム、例えばトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、トリn-プロピルアルミニウム、トリイソプレニルアルミニウムなど、(ロ)アルキルアルミニウムハライド、例えばジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジイソブチルアルミニウムモノクロリド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジエチルアルミニウムフルオリドなど、(ハ)アルキルアルミニウムハイドライド、例えばジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなど、(ニ)アルキルアルミニウムシロキシド、例えばジメチルアルミニウム(トリメチルシロキシド)、ジメチルアルミニウム(トリメチルシロキシド)、ジエチルアルミニウム(トリメチルシロキシド)など、(ホ)テトラアルキルアルモキサン、例えばテトライソブチルアルモキサン、テトラエチルアルモキサンなどがある。これらを各群内および(または)各群間で複数種混合して用いることも可能である。

成分(mi)

成分(mi)はルイス酸である。特に好ましくは、成分(A)と反応して成分(A)をカチオンに変換可能なルイス酸が用いられる。

【0050】(イ)ルイス酸、特に成分(A)をカチオンに変換可能なルイス酸、としては、種々の有機ホウ素化合物、金属ハロゲン化合物等が例示される。具体的には、(イ)有機ホウ素化合物、例えばトリフェニルホウ素、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ホウ素、トリス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素等、(ロ)金属、例えばアルミニウム、マグネシウム等、のハロゲン化合物、例えば塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、ヨウ化アルミニウム、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、塩化臭化マグネシウム、塩化ヨウ化マグネシウム、臭化ヨウ化マグネシウム、塩化マグネシウムハイドライド、塩化マグネシウムハイドロオキシド、臭化マグネシウムハイドロオキシド、塩化マグネシウムアルコキシド、臭化マグネシウムアルコキシド等が例示できる。

【0051】この中で好ましいものとしては、有機ホウ素化合物が挙げられ、さらに好ましいものとしては、トリス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素が挙げられる。

【0052】ルイス酸のあるものは、「成分(A)と反応して成分(A)をカチオンに変換することが可能なイ

16

オン性化合物」として、成分(iv) (詳細後記)と捉えることもできる。従って、「ルイス酸」および「成分(A)と反応して成分(A)をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物」の両者に関する化合物は、いずれか一方に属するものと解することとする。

成分(iv)

成分(iv)は、イオン性化合物、好ましくは成分(A)と反応して成分(A)をカチオンに変換可能なイオン性化合物である。これらは、本発明では、一般式【III】で表わされるものが特に好ましい。

【0053】



ここで、Kはイオン性のカチオン成分であって、例えばカルボニウムカチオン、トロピリウムカチオン、アンモニウムカチオン、オキシニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスホニウムカチオン等が挙げられる。また、それ自身が還元されやすい金属の陽イオンや有機金属の陽イオン等も挙げられる。これらのカチオンの具体例としては、(イ)トリフェニルカルボニウム、ジフェニルカルボニウム、シクロヘプタトリエニウム、インデニウム、トリエチルアンモニウム、トリプロピルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、N、N-ジメチルアニリニウム、ジプロピルアンモニウム、ジシクロヘキシルアンモニウム、トリフェニルホスホニウム、トリメチルホスホニウム、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウム、トリ(メチルフェニル)ホスホニウム、トリフェニルスルホニウム、トリフェニルオキシニウム、トリエチルオキシニウム、ピリリウム、および銀イオン、金イオン、白金イオン、銅イオン、パラジウムイオン、水銀イオン、フェロセニウムイオン等がある。

【0054】上記の一般式【III】におけるAはイオン価eのアニオン成分であり、成分(A)が変換されたカチオン種に対して対アニオンとなる成分(一般には非配位の)であって、例えば、有機ホウ素化合物アニオン、有機アルミニウム化合物アニオン、有機ガリウム化合物アニオン、リン化合物アニオン、ヒ素化合物アニオン、アンチモン化合物アニオンなどが挙げられる。具体的には、(イ)テトラフェニルホウ素、テトラキス(3,4,5-トリフルオロフェニル)ホウ素、テトラキス(3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)ホウ素、テトラキス(3,5-ジ(1-ブチル)フェニル)ホウ素、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、(ロ)テトラフェニルアルミニウム、テトラキス(3,4,5-トリフルオロフェニル)アルミニウム、テトラキス(3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)アルミニウム、テトラキス(3,5-ジ(1-ブチル)フェニル)アルミニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミニウム、(ハ)テトラフェニルガリウム、テトラキス(3,4,5-トリフルオロフェニル)ガリウム、テトラキス(3,5-ジ(トリフルオロ

(10)

特開平8-27237

17

メチル)フェニル)ガリウム、テトラキス(3,5-ジ(メチル)フェニル)ガリウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガリウム、(ニ)ヘキサフルオロリン、(ホ)ヘキサフルオロヒ素、(ヘ)ヘキサフルオロアンチモン、(ト)デカボレート、ウンデカボレート、カルバドデカボレート、デカクロロデカボレート等のアニオンが例示される。好ましくは、有機ホウ素化合物アニオン、さらに好ましくは、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素アニオンが挙げられる。

<成分(C)>本発明で使用される触媒は、成分(A)および(B)以外の台目的成分の共存を排除しないことは前記したところである。そのような成分の代表例は微粒子状担体(成分(C))および有機アルミニウム化合物(詳細後記)であって、そのような成分を含む触媒は、本発明の触媒の好ましい一態様をなすものである。

【0055】成分(C)は、微粒子担体である。前述の成分(A)および成分(B)は、好ましくは下記の成分(C)に担持させて、使用することができる。ここで、「担持」は含浸を包含するものである。

【0056】成分(C)の微粒子担体は有機および無機のいずれであってもよい。有機化合物担体である場合の具体例としては、(イ)α-オレフィン重合体、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-ヘキサン-1共重合体、プロピレン-ブテン-1共重合体、プロピレン-ヘキサン-1共重合体、プロピレン-ジビニルベンゼン共重合体等、(ロ)芳香族不飽和炭化水素重合体、例えばポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体等、および(ハ)極性基含有重合体、例えばポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート等が例示される。無機担体である場合の具体例としては、(イ)無機酸化物、例えば SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 、 SiO_2-MgO 、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2-\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{MgO}$ 等、(ロ)無機ハロゲン化物、例えば MgCl_2 、 AlCl_3 、 MnCl_2 等、(ハ)無機の炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、例えば Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 BaSO_4 、 KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 等、(ニ)無機の水酸化物、例えば $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等が例示される。

【0057】これらの担体は、0.006~10μmの細孔の容積が通常0.1cc/g以上、好ましくは0.3cc/g以上、さらに好ましくは0.8cc/g以

18

上、存在するものが用いられる。特に0.05~2μmに存在する細孔の容積の和が、0.006~10μmの範囲に存在する全細孔の細孔容積の総和の50%以上あるものが有効である。

【0058】担体の粒子径は任意であるが、一般には1~3000μm、好ましくは5~2000μm、さらに好ましくは10μm~1000μmの範囲である。

【0059】これらのうち、好ましいものは、0.006~10μmの細孔の容積の総和が1.0cc/g以上存在し、しかも0.05μm~2μmの細孔の容積の和が0.006μm~10μmの範囲の全細孔の細孔容積の総和の50%以上有する有機化合物担体であって、特に好ましくは、そのようなα-オレフィン重合体である。

<他の任意成分>上記の成分(A)および成分(B)、あるいは成分(A)、(B)および(C)とともに併用可能な任意成分としては、例えば有機アルミニウム化合物が例示される。そのような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、トリ低級アルキルアルミニウム、ジ低級アルキルアルミニウムモノハライド、モノ低級アルキルアルミニウムジハライドおよび低級アルキルアルミニウムセスキハライド、ならびにこれらの低級アルキル基の一部がフェノキシ基と替ったもの、たとえばトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジメチルアルミニウムクロリド等が例示される。

【触媒の調製】本発明の触媒は、種々の方法により調製することができる。触媒が成分(A)および(B)からなるものであるときは、両成分の充分な接触を実現する任意の手段で両成分を接触させればよい。

【0060】触媒が成分(A)、(B)および(C)からなるものである場合の成分(A)および(B)を成分(C)に担持させる方法としては、成分(A)および(B)を可溶化するための不活性溶媒を用い、成分(A)および(B)を成分(C)に含浸させて両成分を担持させる方法が特に好ましい態様である。そのときの不活性溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカリン、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロプロパンおよびクロロベンゼン等が用いられる。含浸状態における不活性溶媒の残存量は任意であって、使用した微粒子状担体(成分(C))の細孔容積によっても異なるが、含浸後の成分(C)に対して一般には0~70重量%、好ましくは5~50重量%である。70重量%をこえると含浸した成分(C)が独立した粒子状態を保てず、凝集やスラッジのような状態となり、次に行なう重合が安定に進行しなかったり、成分(C)中に含浸されてない触媒成分が存在し、予備重合により超微粒子の予備重合触媒が生成してしまうため好ましくない。尚、不活性溶媒の残存量は、気相予備重合時の活性に影響し、5重量%程度以上残存した方が気相予備重合制御が容易である。

(11)

特開平8-27237

19

【0061】上記の含浸操作は不活性雰囲気下で通常実施されるが、操作時の温度は $-78^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-78^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ 、の範囲内で実施される。含浸工程に要する時間は任意であるが、一般には24時間以内、好ましくは10時間以内、である。成分(A)、成分(B)および成分(C)の使用量は任意であるが、一般には成分(C)1gに対して成分(B)0.1gから10g、好ましくは0.3gから5g、の範囲である。0.1g以下では、固体触媒あたりの活性が十分に得られず、また10g超過では含浸されない成分(B)が独立した粒子として残ってしまい、その粒子が成分(A)と組み合されて活性も発現して微粒子ポリマーを生成するため好ましくない。成分(A)の使用量も任意であるが、一般には成分(B)のアルミニウム原子あたりモル比で1~10,000、好ましくは10~3000、さらに好ましくは30~1000、範囲である。成分(B)がルイス酸またはイオン性化合物の場合は、成分(B)/成分(A)で、0.1~1000、好ましくは0.5~100、さらに好ましくは1~10、である。

【0062】また、上記で得られた成分(A)および成分(B)からなる含浸固体成分は、そのまま、あるいは好ましくは気相条件下でオレフィンと接触させて重合させることからなる予備重合に付したのち、触媒として用いることができる。固体成分が予備重合に付したものである場合には、予備重合に使用するモノマーとしては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、3-メチルブテン-1、およびこれらの混合物がある。また、予備重合時には分子置制御のために必要に応じて水素を共存使用することも可能である。予備重合は、 $-78^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-78^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ 、の範囲で行なう。予備重合時間は、1分~24時間、好ましくは5分~10時間、の範囲であり、予備重合量は、成分(C)中に成分(A)および成分(B)を含浸させて得られた含浸固体成分1グラムあたり0.01グラム~500グラム、好ましくは0.1グラム~100グラム、さらに好ましくは0.2グラム~30グラム、の範囲である。0.01グラム以下では気相予備重合の効果があらわれず、本重*

20

*合の際に固体触媒から成分(A)および成分(B)の触媒成分が脱離して微粒子ポリマーが生成するために好ましくない。500グラム以上の予備重合量では、反応物は固体触媒というよりむしろポリマーに属し、本重合における活性が低下するばかりでなく、触媒の取り扱い(フィード手法や触媒タンクの構造等)も難しくなるため好ましくない。

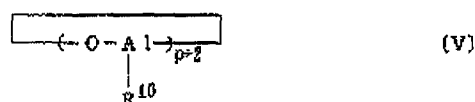
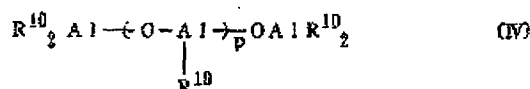
【触媒の使用/オレフィンの重合】(その1)

本発明の方法は、溶媒を用いる溶媒重合に適用されるのはもちろんであるが、実質的に溶媒を用いない液相無溶媒重合、気相重合、熔融重合にも適用される。また連続重合、回分式重合に適用される。溶媒重合の場合の溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、ペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等の飽和脂肪族または芳香族炭化水素の単独あるいは混合物が用いられる。なお、これらの重合のうち、特に気相重合において本発明のプロピレンブロック共重合の製造法による固体触媒による効果は著しい。重合温度は $-78\sim 200^{\circ}\text{C}$ 程度、好ましくは $-20\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、である。反応系のオレフィン圧には特に制限がないが、好ましくは常圧 $\sim 50\text{Kq/cm}^2$ の範囲である。また、重合に際しては公知の手段、例えば温度、圧力の選定あるいは水素の導入により分子置調節を行なうことができる。重合に際し、成分(A)および成分(B)からなる触媒と重合モノマーが存在すれば重合可能であることは言うまでもないが、重合活性の向上や触媒解毒防止の目的で、有機アルミニウム化合物を共存させて使用することも可能である。

【0063】そのような有機アルミニウム化合物の具体例としては、 $\text{R}^1\text{---AlX}_n$ または $\text{R}^n\text{---Al}(\text{OR}^1)_m$ 。(ここで、 R^1 および R^n は同一または異なってもよい炭素数1~20程度の炭化水素残基または水素原子、 R^n は炭素数1~20程度の炭化水素残基、Xはハロゲン、nおよびmはそれぞれ $0\leq n<3$ 、 $0<m<3$ の数)あるいは下記的一般式【IV】または【V】で表わされるものがある。

【0064】

【化5】



(ここで、pは0~50、好ましくは2~25、の数であり、 R^{10} は炭化水素残基、好ましくは炭素数1~10、特に好ましくは炭素数1~4、のもの、を示す。) 具体的には、(イ)トリメチルアルミニウム、トリエチ

ルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、(ロ)ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジイソブ

(12)

特開平8-27237

21

チルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどのアルキルアルミニウムハライド、(ハ)ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライド、(ニ)ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのアルミニウムアルコキシド、(ホ)メチルアルモキサン、エチルアルモキサン、イソブチルアルモキサン、メチルイソブチルアルモキサンなどのアルモキサンなどが例示される。これらを複数種混合して用いることも可能である。これらのうち、トリアルキルアルミニウム、アルモキサンなどが好ましい。

【0065】本発明の成分(A)、成分(B)ならびに成分(C)および任意成分である有機アルミニウム化合物以外に、加えることが可能な他の成分としては、例えば H_2O 、メタノール、エタノール、ブタノール等の活性水素含有化合物、エーテル、エステル、アミン等の電子供与性化合物、ホウ酸フェニル、亜リン酸フェニル、テトラエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン等のアルコキシ含有化合物を例示することができる。

【触媒の使用/オレフィンの重合】(その2)

本発明のプロピレンブロック共重合体は、本発明による触媒の存在下に、重合工程(1)を実施し、次いで前記触媒ならびに重合工程(1)による重合体の存在下に重合工程(2)を実施することによって製造される。従って、重合工程(1)は前段重合工程となるところ、この工程は、本発明に従って、ゴム状重合体の製造工程である。

【0066】触媒の形成

前記の触媒および必要に応じて添加される成分を、一時にあるいは段階的に、重合系内であるいは重合系外で、接触させることによって、本発明の方法に用いられる触媒が形成される。

【0067】重合工程(1)

前段工程である重合工程(1)は、プロピレンと、エチレンおよび炭素数4~20の α -オレフィンからなる群から選ばれる少なくとも一種のコモノマーを重合系に導入して、エチレンおよび4~20の α -オレフィンからなる群から選ばれる少なくとも1種のコモノマーの含量(モル比)が20~100、好ましくは30~80、更に好ましくは30~70、のプロピレン/エチレン及び(又は)炭素数4~20の α -オレフィン共重合体を一段または多段で得る工程である。この工程では、全重合量の5~70重量%、好ましくは10~50重量%、さらに好ましくは10~40重量%に相当する量を形成させる。

【0068】重合工程(1)の重合温度は、0~90℃、好ましくは20~70℃、程度である。重合圧力は1~50Kg/cm²Gの範囲で通常用いられる。

22

【0069】重合工程(2)

後段工程である重合工程(2)は、重合工程(1)に引きつづいて、触媒ならびに重合工程(1)による重合体の存在下に、すなわち、重合工程(1)での重合活性、即ち重合触媒の一部を利用して、プロピレンの結晶性単独重合体、またはプロピレンと、エチレンおよび炭素数4~20、好ましくは4~10、の α -オレフィンからなる群から選ばれる少なくとも一種のコモノマーとの、該コモノマー含量が10重量%以下、好ましくは5重量%以下、のプロピレン共重合体を、全重合体の30~95重量%、好ましくは50~90重量%、さらに好ましくは60~90重量%、に相当する量を形成させる工程である。

【0070】重合工程(2)でプロピレン・エチレン共重合体中のコモノマー含量が10重量%を越えると、得られる共重合体の剛性が低下し、低結晶性重合体の副生成量が大幅に増大する。また、重合割合が上記範囲の下限未満では、やはり低結晶性重合体の副生成量が増加する。一方、重合割合が上記範囲の上限を越えると、ブロック共重合体の目的である耐衝撃強度の向上効果が現われなくなる。

【0071】重合工程(1)から重合工程(2)に移る際に、重合工程(1)で使用したモノマーガス及び場合により分子重調節剤、例えば水素ガス、をバージしてから重合工程(2)に移ることが好ましい。

【0072】重合工程(2)では、分子重調節剤を使用しても使用しなくてもよい。

【ブロック共重合体】

<前段重合体>本発明の重合工程(1)で得られる重合体の特徴は、冷キシレン抽出により得られた該重合体の共重合比($r_p \times r_{en}$)が2.0以下、好ましくは1.0以下、であることである。モノマーの反応比はプロピレンとエチレンの共重合の場合、K. Soga, Macromol. Chem. 191 p2854 (1996)と同様に、 $r_p = 2 [PP] / [PE] X$ 、 $r_{en} = 2 [EE] X / [PE]$ の式(ただしX=プロピレン/エチレン(溶媒中の仕込みモル比))に従って算定したときの r_p と r_{en} の積である。

尚、溶媒中のプロピレンの溶解量はKissinの式(Y.V. Kissin, "Isospecific polymerization of Olefins with Heterogeneous Ziegler-Natta catalysts" p.3(1985))により算定した。この際 $r_p \times r_{en}$ の値が2.0以下、好ましくは1.5以下、に入っていることが必要である。

【0073】また、重合工程(1)による該重合体の数平均分子量は、20,000以上、好ましくは50,000以上、である。20,000より小さいと、耐衝撃性の改良効果が少く、本発明の目的の効果を達成することができない。

<後段重合体>重合工程(2)で得られる重合体は、¹³C-NMRの測定による[mm]トリアッド分率が0.8

(13)

特開平8-27237

23

0以上あるいは〔rr〕トリアドが0.80以上の値を示す立体規則性のものである。ポリマーの¹³C-NMRスペクトルによる〔mm〕あるいは〔rr〕は、日本電子製J EOL, FX-200を用い、測定温度130℃、測定周波数50.1MHz、スペクトル幅8000Hz、パルス繰り返し時間2.0秒、パルス幅7μ秒、積算回数10000~50000回の条件で行なったものである。また、スペクトルの解析は、A.ZambelliのMacromolecules, 21 617(1988)及び朝倉哲郎の高分子学会予稿集36(8)2408(1987)に基づいておこなった。

【0074】ここで、トリアドの〔mm〕分率あるいは〔rr〕分率は、α-オレフィン重合体における単量体単位で立体構造の最小単位である「トリアド」、すなわち「三量体単位」、がとり得る三つの立体異性構造体、すなわち〔mm〕（アイソタクチック）、〔mr〕（ヘチロタクチック）及び〔rr〕（シンジオタクチック）の総数x中で、〔mm〕あるいは〔rr〕構造をとっているトリアドの数yの割合（y/x）をいうものである。

【0075】重合工程(2)による該重合体の数平均分子量(Mn)は20,000ないし200,000である。Mnが20,000より小さいと、熔融時の粘性が不十分となって成型が難しく、また200,000を超えると、本発明が目的とする高剛性を保つことができない。好ましいのは、30,000から100,000の間である。

【0076】また、得られるポリマーの分子重分布は、*

添加剤: 2,6-ジ第三ブチルフェノール 0.10重量%
RA1010(チバガイギー社製) 0.05重量%

測定及び評価法

(a) 曲げ弾性率

幅25mm、長さ80mmの試験片を切削加工し、JIS K7203に準拠してインストロン試験機を用いて測定した。

(b) アイゾット衝撃強度

耐衝撃強度はJIS K7110に準じて、厚さ2mmの試験片を三枚重ねにして、23℃のノッチ付きアイゾット衝撃強度を測定した。

【0078】

【実施例】

<実施例-1>

成分(A)の製造

ジメチルシリレンビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリドを以下の方法で製造した。

【0079】500mlガラス製反応容器中で、2-メチルインデン4.3g(33mmol)を80mlのテトラヒドロフランに溶解させ、冷却下、n-ブチルリチウムの1.6Mヘキサン溶液21mlをゆっくりと反応容器内に滴下した。室温で1時間攪拌後、再び冷却し、ジメチルジクロロシラン2.1gをゆっくりと滴下し、室温で12時間攪拌後、50mlの水を添加し、有機相を分別、乾

24

*ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)の測定によるMw/Mnの比が3.5以下、好ましくは1~2.8、の範囲にある。一般に、メタロセン化合物とアルモキサンからなる触媒で得られる重合体は、Mw/Mnが3.5以下のものである。3.5を超えるものは、相対的に低分子重が増加するため、副生溶出物が増加したり、剛性を高くしにくい。好ましくない。

【0077】尚、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)の測定は、武内著、丸善発行の「ゲルパーミエーションクロマトグラフィー」に従って行なった。すなわち、分子重既知の標準ポリスチレン(東洋ソーダ製単分散ポリスチレン)を使用し、ユニバーサル法により、数平均分子量(Mn)及び重量平均分子量(Mw)に換算し、Mw/Mnの値を求めた。測定は、ウォーターズ社製150C-ALC/GPCを用い、カラムは昭和薬工製AD80M/Sを3本使用した。サンプルは、o-ジクロロベンゼンに0.2wt%に希釈したものを、200μl使用した。測定は140℃、流速1ml/minで実施した。

<実用物性測定>以下の各実施例における重合体の実用物性は、各実施例で得られた重合体に下記添加剤を配合した後、内容積60mlの東洋製機社製のプラストミルにて表1に示す組成で230℃、回転数60rpmの条件で6分間熔融混練した。得られた混合物を230℃の条件でプレス成形して、厚み2mmのシートを作成した。このシートより各種試験片を切り出して物性評価に供した。

燥してジメチルビス(2-メチルインデニル)シラン

30 3.5gを得た。

【0080】上記方法で得たジメチルビス(2-メチルインデニル)シラン3.5gをテトラヒドロフラン7.0mlに溶解し、冷却下、n-ブチルリチウムの1.6Mヘキサン溶液13.9mlをゆっくりと滴下した。室温で3時間攪拌後、四塩化ジルコニウム2.6g(11mmol)/テトラヒドロフラン60ml溶液にゆっくりと滴下し、5時間攪拌後、塩化水素ガスを吹き込んだ後、乾燥させた。続いて、塩化メチレンを加えて可溶分を分別し、低温にて結晶化させて、0.45gの橙色粉末を得た。

40 【0081】成分(B)の製造

成分(1)であるメチルイソブチルアルモキサンを下記の方法で製造した。

【0082】充分に窒素置換した攪拌機及び逆流コンデンサー付の1000ミリリットルフラスコに、脱水及び脱酸素したトルエン100ミリリットルを導入した。次いで、2本の滴下ロートの方に、トリメチルアルミニウム0.72グラム(10ミリモル)、トリイソブチルアルミニウム1.96グラム(10ミリモル)をトルエン50ミリリットルに希釈し、他の一方に飽和水含有の

(14)

25

トルエンを導入し、30℃の条件下で混合アルミニウム溶液及び飽和食塩水含有トルエンをA1及びH₂Oを等モルずつ3時間かけてフィードした。フィード終了後、50℃に昇温し2時間反応させた。反応終了後、溶媒を減圧留去して1.9グラムの白色固体を得た。得られた白色固体をトルエンに希釈し、¹H-NMRの測定の結果、ケミカルシフト174 ppm、半値巾5844 Hzのスペクトルを示した。

【0083】触媒の製造

成分(C)としてアクゾ社製の多孔質ポリプロピレンパウダー(商品名:「Accurel」)200~400μm分級品を使用した。このパウダーの細孔径0.05μm~2.0μmの間の細孔容積は1.89cc/g、0.006μm~10μmの間の全細孔容積は2.54cc/gであった。

【0084】十分に窒素置換した300mlフラスコに、成分(C)として上記のアクゾ社製の多孔質ポリプロピレン10グラム及び成分(B)として上記で合成したメチルイソブチルアルモキシラン約3.6グラム(0.045モル)をトルエン40mlに溶解して導入した。次いで成分(A)として上記で合成したジメチルシリレンビス(2-メチルインデンル)ジルコニウムジクロリド42ミリグラム(0.094ミリモル)を0℃冷却条件下で15分かけて導入した。導入後、10℃以下に保ちながら攪拌しながら窒素気流下でトルエンを2時間留去し、ポリプロピレン粒子が独立して流動するようにした。その一部を抜き出し、50℃で減圧乾燥させたところ12重量%の重量減少をおこし、冷却トラップ中にはトルエンが回収された。

【0085】上記で得た含浸固体をプロピレンを大気圧下、流通系で予備重合を行なった。予備重合は、氷水で冷却しながら、プロピレンガス流量を制御しつつ、10~20℃の間で30分間実施した。重合温度制御は、氷水冷却の他、流通ガスのプロピレンと窒素との混合比を変えることで行なった。予備重合終了後、固体を回収した結果、11.5グラムの固体が得られた。この固体中の成分(A)の含量は1.58ミリグラム/グラムであった。従って成分(A)あたりの予備重合収率は約290グラム/成分(A)であった。

プロピレンブロック共重合の製造

内容積1.5リットルの攪拌式オートクレーブに、充分に脱水及び窒素置換した食塩を100グラム導入した後、オートクレーブ内を30℃に昇温し、プロピレン置換した。次いで上記で得た固体触媒(予備重合ポリマーを含む)を2グラム導入し、プロピレン/エチレン=4/1(モル比)の混合ガスを導入し、圧力=7Kg/cm²Gで30分間重合工程(1)を実施した。次いで、系内のガスをバージし、プロピレンガスで系内置換した後、水を20℃で添加し、プロピレン圧力を9Kg/cm²Gに昇圧し、40℃で1.5時間、気相下で重合

特開平8-27237

26

工程(2)を実施した。重合終了後、固体を回収し、多量の水で食塩を洗い流した後、乾燥させたところ、56.5グラムのプロピレンブロック共重合体を得た。嵩密度は0.35(g/cc)、MFRは32.2(g/10分)であった。

【0086】キシレン300ミリリットルに得られた重合体2グラムを加え、130℃に加熱して溶解させた後、一晩かけて23℃に冷却した後、不溶分を濾別してキシレン可溶分を回収した結果、42.6重量%の前段重合体(プロピレン/エチレン共重合体)を得た。冷キシレン可溶分の共重合性比は $r_1 \cdot r_2 = 1.20$ であり、エチレン含量は62.5重量%であった。数平均分子量は105,000、Q値は2.88であった。

【0087】得られたプロピレンブロック共重合体の曲げ弾性率は8,700Kg/cm²、アイゾット衝撃強度は10.5(Kg·cm/cm²)であった。

【0088】キシレン不溶分のポリマー融点は142℃、[η]トリアドは0.91であった。

<比較例-1>

プロピレンブロック共重合体の製造

内容積1.5リットルの攪拌式オートクレーブに、充分に脱水及び窒素置換した食塩を100グラム導入した後、オートクレーブ内を40℃に昇温し、プロピレン置換した。次いで上記で得た固体触媒を2グラム導入し、プロピレンを昇圧し、9Kg/cm²Gで1.5時間重合工程(1)を実施した。次いでプロピレンをバージした後、温度を30℃に下げ、プロピレン/エチレン=1/4(モル比)の混合ガスを導入し、圧力=7Kg/cm²Gで30分間重合工程(2)を実施した。重合終了後、実施例-1と同様の後処理を行ない重合体を評価した。結果は表-1に示される通りであった。

<実施例-2, 3>

プロピレンブロック共重合体の製造

固体触媒2グラムの他に、東ソーアクゾ社製メチルアルモキシラン0.1グラム、あるいはトリイソブチルアルミニウム0.14グラムをトルエン1ミリリットルに希釈して導入する以外は、全て実施例-1と同一条件で重合操作を行なった。結果は表-1に示される通りであった。

<実施例-4>

成分(A)の製造

ジメチルシリレンビス(2-メチルテトラヒドロインデンル)ジルコニウムジクロリドの合成

実施例-1で得たジメチルシリレンビス(2-メチルインデンル)ジルコニウムジクロリド0.5グラムをジクロロメタン250ミリリットルに溶解し、これを1.0リットルオートクレーブに導入し、酸化白金0.5グラムを次いで導入した後、水を50Kg/cm²Gに昇圧し、30℃で4時間水添反応を実施した。反応終了後、スラリーを濾過し白金触媒を分離した後、溶媒を留

(15)

27

去した。生成物をトルエン200ミリリットルに溶解した後、約50ミリリットルに濃縮し、 -20°C で一晩放置して得られた結晶を遠心分離し、乾燥させた結果、0.22グラムの目的生成物を得た。

固体触媒の製造

成分(i)としてアクゾ社製の多孔質ポリプロピレンパウダー(商品名アキュレル)($<200\mu\text{m}$)を10グラム用い、東ソー・アクゾ社製MMAO(タイプ3)をA1原子換算で0.1モル、上記で得たジメチルシリレンビス(2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド48.4ミリグラム

(0.1ミリモル)をトルエン希釈液で逐次的に添加した後、窒素気流下でトルエンを1時間留去して目的の固体触媒を得た。この触媒中には、成分(A)が1.88ミリグラム/グラム含まれていた。

プロピレンブロック共重合体の製造

上記で得た固体触媒1グラムを用い、水素20ccを使用しない以外は全て実施例-1と同一条件で重合操作を行なった。結果は表-2に示される通りである。

<実施例-5~9>前段重合のプロピレン、エチレン、ヘキセンの使用量、重合温度、重合時間、重合工程

(2)の重合時間を表-2のように変更する以外は全て実施例-1と同一条件で重合操作を行なった。結果は表-2に示される通りである。

<実施例-10>

プロピレンブロック共重合体の製造

10リットルの攪拌機付オートクレーブに、n-ヘプタン3リットル、東ソー・アクゾ社製MMAOをA1原子換算で50ミリモルおよび実施例-4で合成したジメチルシリレンビス(2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド6マイクロモルを窒素下で導入した。

【0089】重合工程(1)としてプロピレンを120

特開平8-27237

28

g/Hr、エチレンを180g/Hrの速度で20分間 30°C 条件下でフィードした。フィード終了後、1時間残重合を行なった。次いで、モノマーをバージした後、窒素ガスで3回置換した。次に、n-ヘプタンを2リットル追加し、プロピレンを800g/Hrの速度で80分/ 35°C 条件下でフィードした。フィード終了後、3時間重合を継続した。重合終了後、BuOHを40ml添加し30分反応させた後、スラリーを回収し、スチームストリッピングにより溶剤を留去し乾燥させた結果、210グラムのポリマーを回収した。MFRは4.5、冷キシレン抽出量は44.2重量%、冷キシレン抽出分中のエチレン含量は50重量%、 $r_E r_P = 0.92$ 、数平均分子量は89,000、Q値は2.20であった。キシレン不溶分の融点は 153°C 、[η]トリアッドは0.965であった。曲げ弾性率は7,500Kg/cm²G、アイゾット衝撃強度は 23°C では破壊されず、 -30°C で6.5Kg·cm/cm²の値を示した。また、得られたシートは1カ月放置しても、表面ベタツキが発生しなかった。

<比較例-2>工程の実施順序を逆にする以外は全て実施例-10と同一条件で重合操作を行なった。その結果、プロピレンブロック共重合体が300グラム回収された。MFRは15.8、冷キシレン抽出分は54.5重量%、冷キシレン可溶分のエチレン含量は25.5重量%、 $r_E r_P = 1.85$ であった。数平均分子量は55,300、Q=2.56であった。キシレン不溶分の融点は 152.3°C 、[η]トリアッドは0.960であった。曲げ弾性率は5,600Kg/cm²G、アイゾット衝撃強度は -30°C で2.3Kg·cm/cm²の値を示した。

【0090】

【表1】

(15)

特開平8-27237

29

30

表-1

	固状地盤 (成分(A) 使用量)	任意成分	乾燥活性 (gシリカ/ g成分(A))	乾燥度 (g/cc)	MPR (g/10 分)	冷たい抽出分			冷たい不溶分 [mm] 117.5	曲げ弾性 率 (kg/cm ²)	アイソット 耐摩強度 (25℃) (kg-cm/cm ²)
						含量 (%)	エチレ ン含量	融点 [°C]			
実施例 -1	2g (3.16g)	無	17.800	0.85	32.2	42.6	62.5	1.20	0.91	2.700	12.3
比較例 -1	2g (3.16g)	無	12.800	0.26	27.5	37.5	62.4	1.30	0.82	6.300	5.1
実施例 -2	2g (3.16g)	炭素-777/ NE30 0.1g	31.500	0.37	25.2	45.3	56.2	1.11	0.92	3.400	15.5
実施例 -3	2g (3.16g)	炭素-777/ PM7774 7M:2A 0.15g	24.500	0.36	38.1	40.1	62.0	1.38	0.90	3.200	10.5

[0091]

[表 2]

(17)

特開平8-27237

31

32

表-2

	前 変 重 合			重合工程(2)		重合活性 (g/g- α - 成分(A))	高密度 (g/cc)	MFR (g/10 分)	冷却抽出 分量/ 成分含量	融点 ($^{\circ}$ C)	曲げ弾性 率 (kg/cm^2)	アイソット 衝撃強度 (23° C) (kg-cm/cm^2)
	時間	時間/成分 成分/成分	温度	時間	温度							
実施例 -4	0.5H	1/4/0	30	1.5H	40 $^{\circ}$ C	41.600	0.41	11.0	33.5/ 68.1	145	10.500	14.7
実施例 -5	0.5	1/3/0	30	1.5	40	38.800	0.35	20.8	32.6/ 60.4	144	10.400	12.8
実施例 -6	0.5	1/2/0	30	1.5	40	35.000	0.36	27.5	31.8/ 52.2	144	10.700	12.5
実施例 -7	0.5	1/4/0.05	30	1.5	40	38.800	0.35	12.5	41.2/ 66.6	143	10.100	14.4
実施例 -8	0.5	1/4/0	40	1.5	40	47.700	0.38	27.0	48.8/ 71.4	145	9.500	15.3
実施例 -9	0.25	1/4/0	30	3.0H	40	42.000	0.42	8.6	18.5/ 67.5	146	11.600	8.5

【0092】

【発明の効果】本発明によれば、耐衝撃性の改良された
プロピレンブロック共重合体が、微粒子の発生や粒子の

凝集、反応器等への付着等の問題を起こさずに得ること
ができることは「発明の概要」の項において前記したと
ころである。